

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PCT/EP2004/003362



23.09.04

REC'D 05 OCT 2004  
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:** 103 25 324.6

**Anmeldetag:** 04. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** Umicore AG & Co KG, 63457 Hanau/DE

(vormals: OMG AG & Co KG)

**Bezeichnung:** Membran-Elektroden-Einheit für Direkt-Methanol-  
Brennstoffzellen und Verfahren zu ihrer Herstellung

**IPC:** H 01 M 8/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Eberl

**Membran-Elektroden-Einheit für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen und  
Verfahren zu ihrer Herstellung**

**Beschreibung**

5 Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (engl. Direct methanol fuel cells, DMFC) sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff, Methanol oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch eine große Schadstofffreiheit und einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen zunehmend Bedeutung für alternative Antriebskonzepte, Hausenergieversorgungsanlagen sowie portable Anwendungen.

10 15 Die Membranbrennstoffzellen, beispielsweise die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (englisch: PEMFC) und die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (englisch: DMFC) eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Betriebstemperatur, ihrer kompakten Bauweise und ihrer Leistungsdichte für viele mobile und stationäre Einsatzbereiche.

20 DMFC-Brennstoffzellen sind (wie PEM-Brennstoffzellen) in einer stapelweisen Anordnung („Stack“) aus vielen Brennstoffzelleneinheiten aufgebaut. Diese sind zur Erhöhung der Betriebsspannung elektrisch in Reihe geschaltet.

25 Das Kernstück einer DMFC-Brennstoffzelle ist die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (MEE). Die MEE besteht aus 5 Lagen: aus der Protonen leitenden Membran (Polymerelektrolyt- oder Ionomermembran), aus den beiden Gasverteilerschichten (engl. „gas diffusion layers“, GDLs oder „backings“) an den Membranseiten und den zwischen Membran und Gasverteilersubstraten liegenden Elektrodenschichten. Sie wird daher auch als 5-lagige MEE bezeichnet. Eine der Elektrodenschichten ist als Anode für die Oxidation von Methanol und die zweite Elektrodenschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet.

Die Polymerelektrolyt-Membran besteht aus Protonen leitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Dieses Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion® von DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie dotierte sulfonierte Polyetherketone oder dotierte sulfonierte oder sulfinierte Arylketone bzw. Polybenzimidazole einsetzbar. Geeignete Ionomermaterialien sind von O. Savadogo in "Journal of New Materials for Electrochemical Systems" I, 47-66 (1998) beschrieben. Für die Verwendung in DMFC-Brennstoffzellen benötigen diese Membranen im allgemeinen eine Dicke zwischen 30 und 200 µm.

Die Gasverteilerschichten bestehen gewöhnlich aus Kohlefaserpapier, Kohlefaservlies oder Kohlefasergewebe und ermöglichen den Zugang des Methanols zur Reaktionsschicht auf der Anode sowie die Ableitung des sich bildenden Wassers auf der Kathode bei gleichzeitiger guter elektrischer Leitfähigkeit. Die Gasverteilerschichten können mit PTFE hydrophobiert sein und/oder eine Ausgleichsschicht (z.B. aus Ruß/PTFE) besitzen.

In der DMFC wird Methanol (bzw. eine wässrige Methanollösung) direkt zu CO<sub>2</sub>, Wasser und elektrischem Strom umgesetzt. Dabei spricht man von einer „liquid feed“ Anordnung. Die entsprechenden Reaktionen sind:



Die Elektrodenschichten für die Anode und Kathode der DMFC enthalten ein Protonen leitendes Polymer und Elektrokatalysatoren, welche die jeweilige Reaktion (Oxidation von Methanol beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten wird auf der Anode bevorzugt ein bimetallischer Platin/Ruthenium-Katalysator und auf der Kathodenseite vorzugsweise ein Platinkatalysator eingesetzt. In der Mehrzahl verwendet man sogenannte Trägerkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials, beispielsweise Ruß, aufgebracht wurden. Es können aber auch Pt und PtRu- Pulver (sog. Mohre) verwendet werden. Typischerweise liegen die Edelmetall-gesamtbeladungen einer DMFC-MEE bei etwa 4 bis 10 mg Edelmetall/cm<sup>2</sup>.

Die maximalen Leistungsdichten (peak power density) liegen im Bereich von 100 bis 500 mW/cm<sup>2</sup> (für einen Betrieb bei 60 bis 80°C mit verdünnter Methanol-Lösung).

Die großen Herausforderungen bei der Entwicklung der DMFC Brennstoffzellen-Technologie sind

- 5 - die bisher zu niedrige Leistungsdichte (bedingt durch die langsame Reaktionsgeschwindigkeit der Methanol-Oxidation),
- der Durchtritt des Methanols durch die Membran an die Kathodenseite („MeOH crossover“) sowie
- die hohe Beladung mit edelmetallhaltigem Katalysator.

10 Insgesamt muß also eine hohe Leistungsdichte der DMFC bei gleichzeitig reduzierter Edelmetallbeladung erreicht werden.

Die US 5,599,638 beschreibt eine liquid-feed DMFC basierend auf einer ionenleitfähigen Membran. Dabei werden mit Nafion® imprägnierte Gasverteilersubstrate und/oder Elektroden verwendet. Typische Anteile des Imprägnierungsmittels liegen bei 15 2 bis 10 Gew.% des Gasverteilersubstrates. Die damit erzielte Erhöhung der Leistungsdichte sowie die Reduktion des Edelmetallverbrauches ist jedoch noch nicht zufriedenstellend.

US 6,187,467 offenbart ebenfalls eine Imprägnierung einer Elektrode mit Nafion® zur Verwendung in einer DMFC. Der Elektrokatalysator wird nachträglich auf die imprägnierte Elektrode aufgebracht. Die damit erzielte Leistungsdichte der DMFC ist nicht zufriedenstellend.

In US 6,221,523. wird die direkte Beschichtung einer Ionomermembran mit Katalysatoren zur Herstellung von MEEs für DMFC beschrieben. Beide Katalysatorschichten (sowohl die Anodenschicht als auch die Kathodenschicht) sind in direktem Kontakt mit der Membran. Erst anschließend werden die Gasverteilersubstrate angebracht, welche keine Katalysatorbeschichtung besitzen. Es wird eine höhere Leistungsdichte erzielt, die allerdings noch nicht ausreichend ist.

Die vorliegende Erfindung befasst sich daher mit der Bereitstellung von verbesserten 30 5-lagigen Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC). Die erfindungsgemäßen MEEs weisen eine hohe Leistungsdichte bei gleichzeitig geringem Edelmetallverbrauch auf.

Die erfindungsgemäßen MEEs für DMFC bestehen aus dem Anoden-  
gasverteilersubstrat, der Anodenkatalysatorschicht, der Ionomer-  
membran, der Kathodenkatalysatorschicht und dem Kathodengas-  
verteilersubstrat und sind dadurch  
5 gekennzeichnet, dass die Anodenkatalysatorschicht auf das Anodengasverteilersubstrat  
aufgebracht ist, während sich die Kathodenkatalysatorschicht direkt auf der Membran  
befindet. Dieser Aufbau ist in Figur 1 dargestellt.

In einer zweiten Ausführungsform ist die Anodenschicht als eine sogenannten  
„Doppelschichtanode“ ausgebildet. Diese Doppelschichtanode besteht aus einer  
10 Anodenkatalysatorschicht, die auf das Gasverteilersubstrat aufgebracht ist (A1) und  
einer Anodenkatalysatorschicht, die direkt auf die Ionomer-  
membran aufgebracht ist (A2), während die Kathodenkatalysatorschicht direkt auf der Ionomer-  
membran aufgebracht ist (K1) (siehe ebenfalls Figur 1).

Gemeinsames Kennzeichen beider Ausführungsformen der Erfindung ist das  
15 Vorhandensein einer Kathodenkatalysatorschicht, die direkt auf der Ionomer-  
membran angebracht ist, während die Anodenkatalysatorschicht ganz oder teilweise auf dem  
Gasverteilersubstrat angebracht ist.

Dadurch lassen sich erhebliche Vorteile erzielen, da sämtliche Katalysatorschichten  
unabhängig voneinander hergestellt und maßgeschneidert werden können.

Die Katalysatorschichten können voneinander verschieden sein. Sie können aus  
20 unterschiedlichen Katalysatortinten aufgebaut sein und unterschiedliche Katalysator-  
anteile und Edelmetallbeladungen (mg Pt/cm<sup>2</sup>) besitzen. In den Tinten können  
unterschiedliche Elektrokatalysatoren (edelmetallhaltige oder unedelmetallhaltige  
Trägerkatalysatoren sowie ungeträgte Edelmetallmohre) zum Einsatz kommen.

Beispielsweise kann auf der Anodenseite die Anodenkatalysatorschicht mit einer großen  
25 Schichtdicke, einer hohen Katalysatorbeladung, einer hohen Porosität und einer  
besseren Hydrophilie gefertigt werden, während auf der Kathodenseite die  
Kathodenkatalysatorschicht möglichst dünn und mit einer guten Anbindung zur Iono-  
mermembran gefertigt werden kann.

Typischerweise liegen die Schichtdicken der Anodenkatalysatorschicht bei ca. 20 bis  
30 100 micron, während die Kathodenkatalysatorschichten bei 5 bis 50 micron liegen. Die  
mittleren Katalysatorbeladungen der erfindungsgemäßen MEE liegen auf der Anoden-  
seite bei 0,25 – 6 mg Edelmetall/cm<sup>2</sup>, auf der Kathodenseite bei 0,1 bis 2,5 mg  
Edelmetall/cm<sup>2</sup>.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch die dünne Schichtdicke und gute Membran-Anbindung der Kathodenkatalysatorschicht Verbesserungen hinsichtlich der Leistungsdichte der DMFC erzielen lassen. Bedingt durch die geringe Schichtdicke der Kathodenkatalysatorschicht wird vermutlich das entstehende Kathodenwasser schneller abtransportiert. Dadurch kommt es zu geringeren Massentransportverlusten in der MEE. Dies führt wiederum zu einer erheblich verbesserten Leistungsdichte, insbesondere im hohen Stromdichtebereich. Weiterhin wird möglicherweise die Sauerstoffdiffusion in der dünnen Kathodenkatalysatorschicht verbessert.

10 Zur Herstellung der Kathodenseite der erfindungsgemäßen MEE können die bekannten Verfahren zur direkten Beschichtung von Ionomermembranen herangezogen werden (beispielsweise aus der EP 1 037 295). Bei der Ausführungsform der Doppelschichtanode (Schichten A1 und A2) wird die Schicht A2 ebenfalls durch eine Direktbeschichtung der Ionomermembran hergestellt.

15 Zur Herstellung der Anodenschicht A1 wird ein Gasverteilersubstrat (ggf. hydrophobiert und/oder mit einer Microlayer beschichtet) unter Verwendung von bekannten Beschichtungsverfahren mit Katalysatortinte beschichtet.

20 Zur Herstellung der MEE werden beide Gasverteilersubstrate passgenau mit der Ionomermembran kombiniert und mit Hilfe von Druck und Temperatur, gegebenenfalls unter Verwendung von Dichtungs- oder Klebematerial zusammengefügt. Mit dem geeigneten Einrichtungen ist die Herstellung der erfindungsgemäßen MEEs auch in kontinuierlichen Verfahren möglich. Dabei kommen bandförmige Substrate (Membrane, Gasverteilersubstrate) zum Einsatz.

25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne den Schutzbereich einzuengen.

25

### Beispiel 1 (Ausführungsform 1)

Herstellung der Anodenschicht: Es wird ein Gasverteilersubstrat (Typ Sigracet, hydrophobiert, mit Ausgleichsschicht, Fa. SGL) im Siebdruckverfahren mit einer Anodenkatalysatorschicht versehen. Das Druckformat beträgt 7,5 x 7,5 cm (aktive Fläche ca. 50 cm<sup>2</sup>).

**Zusammensetzung der Anodenintine:**

18,0 g	PtRu-Trägerkatalysator (60 Gew.-% PtRu auf Ruß; Katalysator entsprechend US 6,007,934)
60,0 g	Nafion®-Lösung (15 Gew.-% in Wasser)
12,0 g	Wasser (vollentsalzt)
10,0 g	Propylenglykol
<hr/> 100,0 g	

5 Nach der Trocknung bei 80°C für 10 min liegt die Schichtdicke der Anoden-

katalysatorschicht bei 60 micron, die Katalysatorbeladung beträgt 2,25 mg PtRu/cm<sup>2</sup>.

Die katalysatorbeschichtete Elektrode wird anschließend bei 80°C in vollentsalztem

Wasser gespült und dann getrocknet.

Anschließend wird eine 125 µm dicke bandförmige Polymerelektrolyt-Membran (Nafion 115®) auf der Vorderseite mit einer Kathodenintine beschichtet (Prozess gemäß EP 1 037 295 ).

**Zusammensetzung der Kathodenintine:**

18,0 g	Pt-Trägerkatalysator (60 Gew.-% Pt auf Ruß)
60,0 g	Nafion®-Lösung (15 Gew.-% in Propylenglykol)
6,0 g	Wasser (vollentsalzt)
16,0 g	Propylenglykol
<hr/> 100,0 g	

10 Nach der Trocknung bei 80°C für 10 min liegt die Schichtdicke der Kathoden-

katalysatorschicht bei 20 micron, die Katalysatorbeladung beträgt 1,2 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Die

katalysatorbeschichtete Elektrode wird gespült in 80°C in voll entsalztem Wasser.

Aus der einseitig beschichteten Ionomermembran wird ein 8 x 8 cm großes Stück mit einer aktiven Fläche von 50 cm<sup>2</sup> herausgeschnitten. Zur Herstellung einer 5-lagigen

15 MEE wird dann das mit Anodenkatalysator beschichtete Gasverteilersubstrat mit der beschichteten Ionomermembran und einem Kathodengasverteilersubstrat (bestehend aus hydrophobiertem Kohlefaserpapier, Typ Sigracet, SGL) unter Temperatur und Druck verpresst (130 °C, 150 N/cm<sup>2</sup>).

Die aktive Zellfläche beträgt  $50 \text{ cm}^2$ . Bei den Leistungstests wird eine 1-molare Methanol-Lösung in Wasser verwendet, der Methanolfluß beträgt 4 ml/min, die Zelltemperatur beträgt  $60^\circ\text{C}$ . Als Kathodengas wird Luft eingesetzt. Für diese Zelle wird eine sehr gute Leistungsdichte gemessen.

5

### Beispiel 2 (Ausführungsform 2)

Die Herstellung der Anodenschicht erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Zusätzlich zur Anodenschicht auf dem Gasverteilersubstrat (= A1) wird die Rückseite der Ionomer-  
10 membran nach Beschichtung mit dem Kathodenkatalysator (Schicht K1) mit einer weiteren Anodenkatalysatorschicht versehen (= Schicht A2). Der Auftrag dieser Schicht auf die Membran erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, es wird jedoch eine entsprechende Anodenkatalysatortinte verwendet.

Aus der zweiseitig beschichteten Ionomermembran wurde ein  $8 \times 8 \text{ cm}$  großes Stück mit einer aktiven Fläche von  $50 \text{ cm}^2$  herausgeschnitten. Zur Herstellung einer MEE wird dann das mit Anodenkatalysator beschichtete Gasverteilersubstrat (Schicht A1) mit der beidseitig beschichteten Ionomermembran (Schicht A2 und K1) sowie einem Kathodengasverteilersubstrat (bestehend aus hydrophobiertem Kohlefaserpapier, Typ Sigracet, SGL) deckungsgleich zusammengefügt und in eine DMFC-Brennstoffzelle eingebaut.

15 20 Die aktive Zellfläche beträgt  $50 \text{ cm}^2$ . Bei den Leistungstests wird eine 1-molare Methanol-Lösung in Wasser verwendet, der Methanolfluß beträgt 4 ml/min, die Zelltemperatur beträgt  $60^\circ\text{C}$ . Als Kathodengas wird Luft eingesetzt. Für diese Zelle wird ebenfalls eine sehr gute Leistungsdichte gemessen.

25

**Patentansprüche**

1. Membran-Elektroden-Einheit für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, enthaltend ein Anodengasverteilersubstrat, eine Anodenkatalysatorschicht, eine Ionomer-  
5 membran, eine Kathodenkatalysatorschicht sowie ein Kathodengasverteiler-  
substrat, wobei die Anodenkatalysatorschicht auf dem Anodengasverteiler-  
substrat angebracht ist, und die Kathodenkatalysatorschicht sich direkt auf der  
Ionomermembran befindet.
- 10 2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, wobei die Anodenkatalysator-  
schicht sowohl auf dem Anodengasverteilersubstrat als auch auf der Ionomer-  
membran angebracht ist, und die Kathodenkatalysatorschicht sich direkt auf der  
Membran befindet.
- 15 3. Membran-Elektroden-Einheit nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die  
Schichtdicke der Anodenkatalysatorschicht zwischen 20 und 200 micron, die  
Schichtdicke der Kathodenkatalysatorschicht zwischen 5 und 50 micron liegt.
- 20 4. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die  
Edelmetallbeladung der Anodenschicht zwischen 0,25 und 6 mg Edelmetall/cm<sup>2</sup>  
und die Edelmetallbeladung der Kathodenschicht zwischen 0,1 und 2,5 mg  
Edelmetall/cm<sup>2</sup> liegt.
5. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als  
Anodenkatalysator geträgerte oder ungeträgerte bimetallische Platin/Ruthenium-  
Katalysatoren verwendet werden.
- 25 6. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als  
Kathodenkatalysator geträgerte oder ungeträgerte platinhaltige Katalysatoren  
verwendet werden.
7. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit für Direkt-  
Methanol-Brennstoffzellen, umfassend die Beschichtung eines Anodengas-  
verteilersubstrates mit Anodenkatalysatortinte, die Trocknung des beschichteten  
Anodengasverteilersubstrates, die einseitige Beschichtung einer Ionomer-  
30 membran mit Kathodenkatalysatortinte, die Trocknung der einseitig

beschichteten Ionomermembran sowie das Zusammenfügen des beschichteten Anodengasverteilersubstrates mit der einseitig beschichteten Ionomermembran und dem Kathodengasverteilersubstrat.

8. Verfahren nach Anspruch 7, weiterhin umfassend die Spülung der katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstrate bzw. Ionomermembranen mit Wasser.
9. Verwendung der Membran-Elektroden-Einheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zum Betrieb mit flüssigem Methanol/Wassergemischen bei Temperaturen zwischen 20 und 90°C.

10

15

20

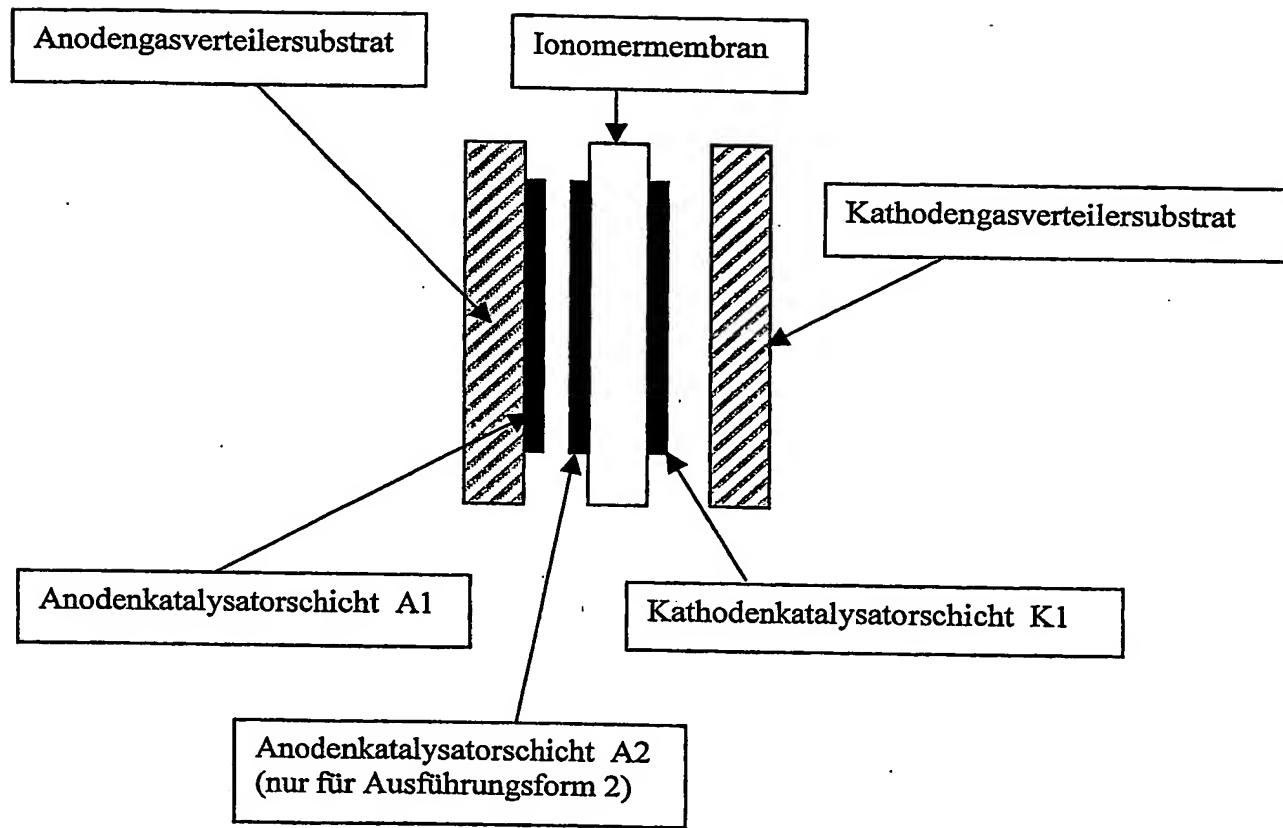
**Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (engl. Direct methanol fuel cells, DMFC) sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die erfindungsgemäßen mehrlagigen MEEs für DMFC bestehen aus einem Anodengasverteilersubstrat, einer Anoden-katalysatorschicht, einer Ionomermembran, einer Kathodenkatalysatorschicht und einem Kathodengasverteilersubstrat, wobei die Anodenkatalysatorschicht auf das Anodengasverteilersubstrat aufgebracht ist, während sich die Kathodenkatalysatorschicht direkt auf der Membran befindet. Dadurch lassen sich verbesserte Leistungswerte bei gleichzeitig reduziertem Edelmetallverbrauch erreichen.

15

20

25



Figur 1